



لجان الرقعات

PHARMACEUTICAL ANALYSIS

MORPHINE ACADEMY



By: Dana AlHroub

يعطىكم المعافى
بصافى الملف حكي الدكتور طحاضرات الابهومى الماضى
افضل مهي تنصرا الملف وجنبى السانبات و نقشرا 8 من كلو يكمل بعض
بالمشرف

اول فكرة واي بعض الاسب

شي جهاز ال UV-Visible ولي يستخدم

هو Spectrophotometry بعدد على العادة بين المضي والمادة

- * يرسل ضوءا على المادة.
- * يراقب ماذا فعلت المادة بهذا الضوء.
- * ومن خلال هذه العلاقة نستفيد في التحليل.

إذن الجهاز لا "يرى" المادة مباشرة، وإنما يرى كيف تتعامل المادة مع الضوء .

ما معنى Spectrophotometry?
الدكتور ركز على كلمة Spectrophotometry.

فككتها:

- Spectro = الطيف أو الضوء .
- Photo = ضوء .
- Metry = قياس .

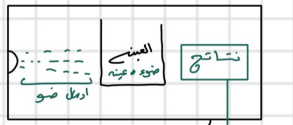
إذن معناها:

قياس الضوء بعد تفاعله مع المادة.

وهذا هو تعريف السلايد أيضا:

Spectroscopy uses the interaction of electromagnetic radiation with matter to identify or estimate an analyte.

العلاقة بين المضي والمادة



- جهاز
- يعتبر جزء من المضي
- يسمح كجزء ان ينفذ
- يمكن جزء

اي بعد جهازنا ويعمل في ال absorption

qualitative - اعرف للمادة عبر معرفته الطول الموجي

quantitative - اعرف تركيز المادة



* لكل مادة 2 قيمتين في مقدار امتصاص ال (absorbance)

وكيف يعرف الدكتور الدكتور كيف يقيس الامتصاص فقط
بعد ان يعرف الجهاز
التي يرسل المضي للجهاز
من عند المصدر في الجهاز يرسل ان الطول الموجي
في الجهاز يرسل فقط
الطيف المرسل الكميتماني بعدها
ومن خلال قارئ Beer-Lambert حسب التركيز

شي هو المضي؟

هو Electromagnetic Radiation وهو على هذا الشكل ينتقل بالترانز

من ايضاً كل تفسير؟

- * عندما أريد وصف انتشار الضوء وخصائصه الفيزيائية → أفكر فيه كموجة.
- * عندما أريد تفسير الامتصاص والطاقة وانتقال الإلكترونات →

- * Wave nature تفسير: Reflection, Refraction, Diffraction.
- * Particle nature تفسير: Absorption, Emission.

هاداي يعني بالمادة

كيف اوصف الموجة الضوئية؟

ب 3 ابعاد

Wavelength (λ)

الماتة بين قيمتين متتاليتين في الموجة

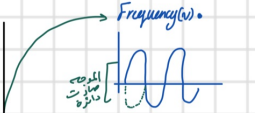
الوحدة (nm, cm, m) اكثر مودة بجهاز ما

ماتة في شاي ال UV-Visible من قمتي فقط = من القمتي الي بعدها

للعمق الي بعدها كالم نفس الطول

الطول الموجي كم؟

؟ نو كل فوتون له طول موجي معين
طاقة موجة (كل مادة تختلف في مقدارها)

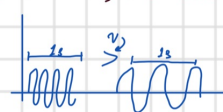


خلال الثانية الواحدة كم دورة عملت؟

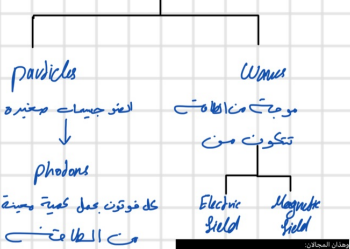
عملت 10-10 N

الوحدة cycles per second = Hertz

دورة وحدة هالذ نيت 10¹⁰ N



dual nature of light



عندما الماديان:
• يهتز بالمشرد
• ويتعامد على بعض
في ان المجال الكهربائي يهتز في اتجاه بينما المجال المغناطيسي يهتز في اتجاه عمودي عليه وكلاهما يهتزان معا لتأثير

إذا أخذت عدسة مكبرة...
وركزت بها ضوء الشمس على يدك...
ماذا يحدث؟
يحترق الجلد.
ثم سأل:
لماذا احترقت؟
الإجابة:
لأن الضوء يحمل طاقة.
ولو كان الضوء مجرد خطوط مرسومة أو موجات بلا طاقة، لما احترق الجلد أو يحرقه. إذن هذا المثال استخدمه الدكتور ليقنعك أن الضوء ليس مجرد موجة، بل يحمل طاقة حقيقية. ولهذا نحتاج أحيانا إلى تفسيره على أنه فوتونات، وكل فوتون يحمل طاقة

Wave number (ν̄) .
ν̄ = 1/λ
وحدة ν̄ = 1/cm = 10¹⁰ m⁻¹

سلامت به
خدا
و خانواده
و سلامتی
و خوشبختی
و...

قانون هيرتز الضوء $c = \lambda \nu$ $\rightarrow$ تردد $\rightarrow$ طول موجي $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ (حفظ)

λ ← طول دلیے 

(1nm $\rightarrow 10^{-9}$ m) فالر 8 جى م

$E = h\nu$
 E = Energy
 h = Planck's constant ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
 ν = Frequency

• فوتون الـ γ مرتفع فریون الضوء الـ معد ومرتون الـ X-ray طاقه اعلى بكثير

(كل فوتون طاقتة مختلفة حسب نوع النضر)

الطبيخ
الحيث
الغنى

لاضو موجب λ و ν للضو جمل كمان Energy
علشان هيك للضو مقدار ياتر بالعادة لاضو جمل ملاقة

الضو عبارة عن packets of Energy (حزم مغنيمه جذا من الطاقة) كل فوتون له
عزم $\rightarrow$ photon leat

$$E = h\nu, \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

$$E = hc\bar{\nu}$$

$E = h \nu$

$\leftarrow$ دوالنا $N = \frac{1}{\lambda}$

$\leftarrow$ علاقة عكسية طول موجي $\uparrow$ طاقة $\downarrow$

$E = hc\nu$

من حسب المعطيات نستخرج العاقلون التالي

العلاقة - 8

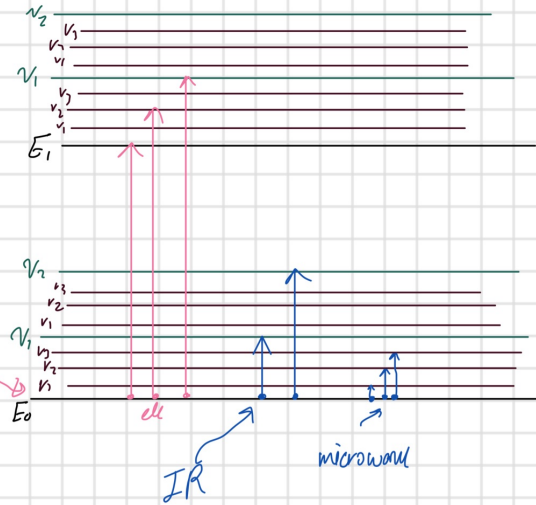
$$\uparrow \bar{\nu} \leftarrow \uparrow E \leftarrow \uparrow \nu \leftarrow \downarrow \lambda$$
$$\downarrow \bar{\nu} \leftarrow \downarrow E \leftarrow \downarrow \nu \leftarrow \uparrow \lambda$$

صاف سے بین القعر ↓ بین ↓

صافى بين العم $\uparrow$ يعني $\uparrow$

توضيح الفكرة

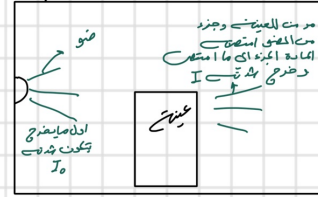
UV-Visible ← ال ← 3 أصناف ← -



نوع الإشعاع	ماذا يتغير؟
UV-Visible	Electronic + Vibrational + Rotational
IR	Vibrational فقط (داخل نفس E)
Microwave	Rotational فقط (داخل نفس E و V)

تأثير الجزيئات وقت تفاعلها مع بعض أنواع الجزيئات

1. Absorbance



2. Transmittance: نسبة الضوء الذي استطاع المرور خلال العينة $T = \frac{I}{I_0}$ خارج $T = \frac{I}{I_0}$ وسط

• يعني تقريبا A بقيس الأجزاء التي بها العينة
طريق $\rightarrow$ أي بقيس كم الضوء الذي العينة امتصته
الـ Absorbance

• الـ Absorbance كميت $\rightarrow$ الضوء الذي امتصته المادة
 $A \uparrow \rightarrow T \downarrow$ (علاقة عكسية)

ليـ $\rightarrow$ اجهزتنا بتعطي الـ Absorbance؟
حكيثا قانون Beer-Lambert بتعطيت من يكون
عني خط مستقيم بالرس
وها بتحقق برسم الـ $conc$ مع الـ A
رسم $\rightarrow$ الـ $conc$ مع الـ A بتعطيت منحنى
لذلك القانون $A = \epsilon bc$ مو $T = \epsilon bc$

احول من A الـ T $\rightarrow T = -\log(A)$
لو كانت % $\rightarrow$ احولها كسر عشري واطبق

Transmittance	Absorbance
يقيس الضوء المار	يقيس الضوء الممتص
يزداد بزيادة التركيز	يزداد بزيادة التركيز
علاقة خطية مع التركيز	علاقة خطية مع التركيز
لا يستخدم في الـ Calibration	يستخدم في الـ Beer-Lambert
ملاحظة مهمة في التسجيل الذي شرحناه سابقا، الدكتور كان يذكر أن الجهاز قد يعطي قراءة Absorbance أو % Transmittance، لكنه كان يركز أن كل العمل في اللاب (إيجاد λ_{max} ، رسم Calibration Curve، وحساب تركيز الـ Unknown) يتم باستخدام Absorbance، لذلك هو القيمة التي يجب الاعتماد عليها في التحليل.	

كيف يعمل جهاز الـ UV-Visible؟

يعمل جهاز الـ UV-Visible بأن يخرج مصدر الضوء ضوءا يحتوي على أطوال موجية متعددة، ثم يمر هذا الضوء إلى الـ Monochromator الذي يختار طولاً موجياً واحداً فقط، وعند تثبيت الجهاز على λ_{max} فإنه يسمح بمرور هذا الطول الموجي إلى العينة الموجودة داخل الكيوفت. تمتص المادة جزءاً من الضوء، بينما يمر الجزء المتبقي إلى الـ Detector الذي يقيس كمية الضوء الخارجة ويقارنها بكمية الضوء الساقطة، ومن هذه المقارنة يحسب الجهاز قيمة الـ Absorbance أو الـ Transmittance. لذلك نستخدم الـ Reference الذي يحتوي على الـ Solvent ونعمل Auto Zero حتى يعتبر الجهاز امتصاص المذيب صفراً، وبالتالي تصبح القراءة ناتجة عن المادة فقط. كما نترك الكيوفت الخلفية كـ Reference ونستبدل الكيوفت الأمامية فقط بالعينة. ويجري القياس دائما عند λ_{max} لأن المادة تعطي عنده أعلى قيمة امتصاص، مما يزيد الحساسية والدقة ويقلل نسبة الخطأ، لذلك يكون ترتيب عمل الجهاز: مصدر الضوء $\rightarrow$ Monochromator $\rightarrow$ العينة $\rightarrow$ Detector $\rightarrow$ حساب Absorbance أو Transmittance $\rightarrow$ ظهور النتيجة على الشاشة.

أيـ $\rightarrow$ بالعكس $\rightarrow$ الـ الكيوفت $\rightarrow$ يستخدمه بالـ $quantitative$ لأنو الكيد بنكون عاربت المادة والـ λ تاعته

اولـ $\rightarrow$ يعرف λ وبقنا قيمته الـ امتصاص بحيث ايتقيد منها لآشرون تركيز المادة؟

جارتجأ قانون Beer-Lambert $(A = \epsilon bc)$ يطبق عند λ_{max} فالتقارير فقط على العلاقة بيت التركيز والامتصاص

أجهزة بيجي اياها $A = \text{Absorbance (unitless)}$

$\epsilon = \text{Molar Absorptivity, Molar Extinction Coefficient (L mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$ $\rightarrow$ ثابت من نض الـ λ لنض المادة

قدرة المادة على امتصاص الضوء منه طول موجي معين

إذا كان عندي عدد قليل من الجزيئات... طول مسار الضوء داخل الكيوفت $b = \text{path length}$ $\rightarrow$ ثابت 1cm
فعدد قليل من الفوتونات سيتمص.
أما إذا زاد عدد الجزيئات...

فسيصبح هناك عدد أكبر من الإلكترونات $\rightarrow$ الـ A تلات طريق $c = \text{concentration}$
التي تستطيع امتصاص الضوء.
لذلك: يزداد الامتصاص

دليل اللاب الكامل - UV-Visible (من شرح الدكتور)

الفكرة العامة

الامتحان العملي عبارة عن قسمين: أولاً Qualitative Analysis لإيجاد λ_{max} ، ثم Quantitative Analysis لإيجاد تركيز الـ Unknown.

Qualitative Analysis: أولاً:

أول ما تستلم العينة، انظر إلى لونها.

- إذا كانت Colorless استخدم Quartz cuvette واعمل Scan من 400–200 nm.

- إذا كانت Colored استخدم Plastic cuvette واعمل Scan من 800–400 nm.

بعدها ضع الـ Solvent في الكيوفتين الموجودتين في الجهاز، ثم اطلب عمل Auto Zero. الهدف من هذه الخطوة أن يعتبر الجهاز امتصاص المذيب صفراً، وبالتالي أي امتصاص يقيسه بعد ذلك يكون للمادة فقط.

بعد انتهاء Auto Zero، اترك الكيوفت الخلفية كما هي لأنها Reference، واسحب الكيوفت الأمامية فقط، وأفرغ المذيب منها ثم املاها بالعينة (Sample). تأكد أن الجهتين الشفافيتين للكيوفت باتجاه الضوء.

اطلب من الجهاز عمل Scan، ثم ابحث عن أعلى قيمة Absorbance. الطول الموجي المقابل لها هو λ_{max} ، وسجل أيضاً قيمة الامتصاص عند λ_{max} .

ثانياً: Quantitative Analysis

بعد معرفة λ_{max} ثبت الجهاز على هذا الطول الموجي.

1. حضر Stock Solution بتركيز M 0.01.
2. حضر Standard Solutions بالتخفيف (مثل 0.005 و 0.007 و 0.010 M) ← ويجب أن تكون التراكيز ≥ 0.01 M حتى لا يحدث انحراف عن قانون Beer.
3. أدخل الـ Standards من الأقل تركيزاً إلى الأعلى وسجل الامتصاص.
4. ارسم Calibration Curve:

$$X = \text{Concentration}$$

$$Y = \text{Absorbance}$$

لتحصل على المعادلة:

$$A = mC + b$$

5. أدخل الـ Unknown عند نفس λ_{max} .

6. احسب التركيز:

$$b = 0 \rightarrow C = A/m$$

$$b \neq 0 \rightarrow C = (A - b)/m$$

ملاحظات الدكتور

- لا تبدأ بالجزء الكمي قبل تحديد λ_{max} .
- جميع الـ Standards والـ Unknown تقاس عند نفس λ_{max} .
- أدخل الـ Standards من الأقل تركيزاً إلى الأعلى.
- المطلوب النهائي: λ_{max} وتركيز الـ Unknown.

الـ Scan

على المجال المناسب.

* سيظهر:

* Spectrum أو

* Table (Wavelength vs Absorbance).

برضو الجمان صحت
يعطيل عشر مت
نخرج من انتايح

↓
T د

هلا امتحان
اللاب
المطير

أخر فكرة جهاد المشاعر بفضل تجربوا للبركورد لجيب < اعظم بصوت الدكتور سحر صديها هـ (لخصي هنا هاد الموهوب لرحمها الملائيات لا ذكركنا شيم حكي صانعي)

قانون Beer-Lambert لا يطبق دائمًا بصورة مثالية، ففي بعض الحالات يحدث ما يسمى Deviations from Beer-Lambert Law، أي انحراف عن العلاقة الخطية بين الامتصاص والتركيز. فالمفروض حسب القانون أنه كلما زاد التركيز يزداد الامتصاص بنفس النسبة ويكون الرسم البياني خطًا مستقيمًا، ولكن عمليًا قد يزداد التركيز ولا يزداد الامتصاص بنفس المعدل، فيبدأ الخط بالانحناء بدل أن يبقى مستقيمًا، وهذا يسمى Deviation. قسم الدكتور هذه الانحرافات إلى ثلاثة أنواع رئيسية هي: Real (Concentration) Deviation، Chemical Deviation، وInstrumental Deviation، وأكد أن لكل نوع سببًا مختلفًا، وبالتالي لكل نوع طريقة مختلفة للتعامل معه وحله. النوع الأول هو Real أو Concentration Deviation، ويحدث عندما يكون تركيز المحلول عاليًا جدًا، لأن قانون Beer-Lambert يفترض أن جزيئات المادة متباعدة ولا تؤثر في بعضها، بحيث يمتص كل جزيء الضوء بشكل مستقل، أما عند التراكيز العالية تقترب الجزيئات من بعضها وتبدأ بالتأثير في بعضها البعض، فلا تزداد قيمة الامتصاص بصورة خطية كما يتوقع القانون، لذلك ينحني الرسم البياني بدل أن يبقى خطًا مستقيمًا. ولتجنب هذا النوع من الانحراف شدد الدكتور على ضرورة العمل ضمن تراكيز منخفضة، ولذلك كنا نحضر المحاليل القياسية Standards بتراكيز مثل M 0.005 و M 0.007 و M 0.010، وذكر أن تركيز M 0.01 يعد مناسبًا للتجارب التعليمية لأنه يحافظ على العلاقة الخطية بين الامتصاص والتركيز ولا يسبب هذا النوع من الانحراف. Chemical Deviation

يحدث عندما لا تبقى المادة الكيميائية في المحلول على صورة واحدة، وإنما تتحول إلى أكثر من صورة كيميائية بسبب تفاعلها مع الوسط، مثل التآين أو الاتحاد أو التفكك أو بتغير قيمة pH. في هذه الحالة تصبح في المحلول أكثر من صورة للمادة، ولكل صورة منها طيف امتصاص (Spectrum) مختلف λ_{max} مختلفة، وبالتالي لا تعود العلاقة بين الامتصاص والتركيز خطية كما يفترض قانون Beer-Lambert، لأن الجهاز لا يقيس مادة واحدة وإنما يقيس خليطًا من أكثر من صورة كيميائية. وللتغلب على هذا النوع من الانحراف يجب تحويل المادة كلها إلى صورة كيميائية واحدة، وذلك بالتحكم في الوسط بإضافة M 0.1 HCl إذا أردنا تحويلها إلى الصورة الحمضية، أو بإضافة M 0.1 NaOH إذا أردنا تحويلها إلى الصورة القاعدية، وبعدها نعيد قياس الطيف للتأكد من ظهور Peak واحدة فقط (Single λ_{max})، وعندها تصبح جميع الجزيئات في الصورة نفسها ويعود قانون Beer-Lambert للتطبيق بصورة صحيحة.

Instrumental Deviation لا يكون سببه العينة نفسها ولا تركيزها، وإنما يكون سببه الجهاز المستخدم في القياس، مثل وجود Stray Light (ضوء شارد)، أو أن الضوء الخارج من ال Monochromator لا يكون أحادي الطول الموجي بشكل مثالي، أو بسبب مشاكل في ال Detector أو في الجهاز نفسه، وهذه الأمور تجعل الجهاز يعطي قراءات غير دقيقة، فتبتعد العلاقة بين الامتصاص والتركيز عن الخط المستقيم. ولتقليل هذا النوع من الانحراف يجب استخدام جهاز معاير وصيانتته بشكل دوري، واستعمال مصدر ضوء مناسب، والتأكد من نظافة الكيويف، وعمل Auto Zero بصورة صحيحة قبل القياس، لأن أي خطأ في الجهاز أو ظروف القياس قد يؤدي إلى نتائج غير صحيحة حتى لو كانت العينة نفسها محضرة بشكل سليم.

الالكترونات بلت بجاير 4

منه حضان الـ *UV-visible* حتى نعرفن اي *path* لثاني خلق بشرطه

بمعا $\lambda \geq 188 \text{ nm}$ $\lambda \geq 10^3 \text{ nm}$ $\lambda \geq 10^3 \text{ nm}$

ع - *Molar Absorptivity*

مقياس لدرجة الامتصاص على امتصاص الضوء يعني صامتة في الـ λ والسم والكثافة والامتصاصية كمية في السبب للـ

حل ع رقم ثاسي

ليست رقماً ثابتاً للمادة. بل تعتمد على عاملين:
* نوع المادة.
* والطول الموجي (λ).
يعني نفس المركب قد تكون له:
* $\epsilon = 400 \text{ 220 nm}$
* $\epsilon = 12000 \text{ nm}$ عند 280 nm .
إذن عندما نقول: ϵ
فنحن نقصد: قدرة المادة على الامتصاص عند طول موجي معين.

قيمتها من (Zero) لـ (10)

الامتصاص العالي يعني
نقص ضوء بهزلة
في الـ ϵ

نظرة استعصام في
العكس لو كانت صغيرة

لـ *Molar*

لأن القيمة الصغيرة تعني أن احتمال حدوث الانتقال الإلكتروني ضعيف جداً، وبالتالي يكون الامتصاص ضعيفاً أو لا يظهر بوضوح

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{A}{\text{cm} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}} = \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

بكون *High Intensity* ؟ ما 10^3 و 10^4 ويكون ما 10^3 ϵ *Forbidden Transition* امتصاص صامت

Magnitude of ϵ is an indication of the probability of electronic transition.

ثم فسرنا بالعربي:
يعني أن قيمة ϵ تخبرني باحتمالية حدوث الانتقال الإلكتروني.
إذا كانت:
كبيرة — احتمال حدوث الانتقال الإلكتروني كبير ϵ
صغيرة — احتمال حدوث الانتقال الإلكتروني ضعيف ϵ

• جمع الدكتور عبد كيف صور الامتصاص

* يكون الجزيء أولاً في الحالة الأرضية (Ground State)، حيث تكون الإلكترونات في أقل مستوى طاقة.
* عند سقوط فوتون طاقته مناسبة، يمتص الجزيء هذه الطاقة، فينتقل إلكترون إلى مستوى طاقة أعلى، وتسمى هذه العملية الإثارة (Excitation).
* يكتب ذلك بالمعادلة:

$$M \rightarrow M^* + h\nu$$

* لا يبقى الجزيء في الحالة المثارة إلا لفترة قصيرة جداً (حوالي 10^{-10} إلى 10^{-9} ثانية).
* بعدها يعود الإلكترون إلى مستواه الأصلي في عملية تسمى الاسترخاء (Relaxation)، وتحول الطاقة الممتصة غالباً إلى حرارة:

$$M^* \rightarrow M + \text{Heat}$$

* إذن، الامتصاص في جهاز UV-Visible يحدث بسبب انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى طاقة أعلى، وليس بسبب انتقال الجزيء كله.

• الامتصاص في مركبة

بالـ *Bonding orbital*

عندما تتكون رابطة بين ذرتين، فإن الإلكترونات الموجودة في الرابطة تكون في مستوى طاقة منخفض ومستقر أي أن الإلكترونات الموجودة فيه تثبت الرابطة وتجعل الجزيء أكثر استقراراً

Bonding orbital

في *Antibonding Orbital*

مستوى أعلى من الـ *Bonding orbital* يرمز إليه *

وجود الإلكترون في هذا المستوى يجعل الرابطة أضعف وأقل

أين توجد الإلكترونات الحرة (n)؟

أما إلكترونات n فهي مختلفة.
هي ليست داخل رابطة أصلاً، وإنما تكون على الذرات كأزواج إلكترونية حرة (Lone Pairs).
ولذلك تستطيع أن تنتقل إلى:

* σ

* π أو *

بحسب نوع المركب.

إذن من أين وإلى أين تحدث الانتقالات؟

قال الدكتور إن جميع الانتقالات التي سندرسها هي انتقال إلكترون من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى.

لذلك أصبحت لدينا أربع انتقالات أساسية:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- $n \rightarrow \sigma^*$
- $\pi \rightarrow \pi^*$
- $n \rightarrow \pi^*$

صا الـ *Antibonding orbital* صا الـ *Bonding orbital*

صا الـ *Antibonding orbital* صا الـ *Bonding orbital*

شرح الدكتور

الانتقالات التي تشارك في امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية هي ثلاثة أنواع:

- موجودة في الروابط الأحادية: σ .
- موجودة في الروابط المزدوجة والثلاثية: π .
- أزواج الكترونية حرة غير مشاركة في الروابط: n.

اختلاف نوع الإلكترون هو الذي يؤدي إلى اختلاف نوع الانتقال الإلكتروني والطاقة اللازمة له.

هل يوجد انتقال إلكتروني كافي ليعتد؟

لا، لأنهم حققوا بالبرهان

$\lambda_{max} \geq 188 \text{ nm}$ ← ضعف مني الجواز

$E > 10^4$ ← الامتصاص قوي بما يكفي

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (المركبات السليبية) ←

مادة الانتقال بدو

2. $\pi \rightarrow \pi^*$ ←

↑ عكسية

3. $n \rightarrow \pi^*$ ←

الشرط الأول ما صار إذاً مادة الانتقال

لا يملك بال UV-Vis

"الانتقال خارج مني الجواز"

ذات

• Methane

• Ethane

• propane

2. $n \rightarrow \sigma^*$ ←

مادة الانتقال 150-250 nm لكن أغلب

مركبات $\lambda < 188 \text{ nm}$ تعارض

الشرط الأول

غير متناهي قليل بال UV-Vis

نوع الكحوليات البسيطة

أي ما فيها π system فيها $\sigma \rightarrow \sigma^*$

3. $\pi \rightarrow \pi^*$ ←

تقريباً ارقام $\lambda_{max} = 188 \text{ nm}$, $E = 1860$ ← يحققوا الشرطتين

تقدر فلان بال UV-Vis الانتقال يكون واضح وقوي

4. $n \rightarrow \pi^*$ ←

هاد الانتقال على صواب ارقام

جدد حل بيت لـ 8

منه لـ $\lambda_{max} = 279 \text{ nm}$ و $E = 15$

طوب اذ λ

لكن بشرط الـ $E \times$ امتصاص ضعيف جداً

هنا مثلاً لـ acetone

في (الـ 4) انتقلنا لـ انتقلنا ما يوافق الـ $n \rightarrow \pi^*$

ما ينشوه بال UV-Vis

طوب في منا لـ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$

long pairings

وقت اطل واعمل qualitative analysis دج طالع أي peak أي peak

دج اعتبره الـ λ_{max} ؟

دج اتيوف الرقاع الإلكتروني من موائس الـ λ_{max} لـ $\pi \rightarrow \pi^*$

الجهان بدو

اعلى

امتصاص عالي (ع)

peak قوي ← وارضع بانو اذ تكون ↑

اصحاح انتقال كبير

الـ $\pi \rightarrow \pi^*$ ممكن تكون كالها

لكن لـ $n \rightarrow \pi^*$ 8 بعدا دايها $\pi \rightarrow \pi^*$

لذلك 8 ذم فقارت ارقامها

	λ	E
$\pi \rightarrow \pi^*$	188	1860
$n \rightarrow \pi^*$	279	15

هنا بال acetone

الانتقال أي يحقق الشرطين

هو المناسب للتحليل بعين

هون الـ $\pi \rightarrow \pi^*$

مثال عني مركب في الـ امتصاصات

E	λ	E
$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2500
$n \rightarrow \pi^*$	310	1800

نلاحظ من
الاعلى ينفع
النظر اقل
كالمصاحف اقل
لا يزال
الأكثر
بعض
تحت أكبر
نلاحظ من
الاعلى ينفع
النظر اقل
كالمصاحف اقل
لا يزال
الأكثر
بعض
تحت أكبر

يشكل عام الانتقالين حققوا الشرطين

$\lambda \geq 188$
 $E \geq 1000$

بوي اتيوف الدرس والـ peak الاعلى هون λ_{max}

* 220 nm

هي λ_{max} لأنها عندها أكبر

Absorbance (أعلى قمة)، مع إنها أصغر

من 310.

لا تخطي بين شيتين:

* أكبر λ = موجودة أكثر على اليمين.

الطول الموجي الي عنده أعلى λ_{max} *

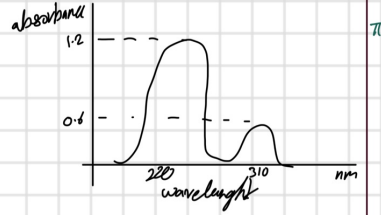
امتصاص

ممكن يكون:

* أكبر $\lambda = 310 \text{ nm}$

* لكن $\lambda_{max} = 220 \text{ nm}$

لأن القمة عند 220 أعلى.



1. انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ يسمى انتقالاً ضعيفاً (Forbidden transition)
الدكتور وضع أن:
• انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ قوي.
• اما $n \rightarrow \pi^*$ فهو أضعف بكثير، ولذلك يسمى forbidden transition (انتقال غير مفضل)، أي أن احتمالية حدوثه قليلة، وليس أنه مستحيل.
ولهذا السبب في مثال الأسيتون:
• $\pi \rightarrow \pi^*$:
• $\lambda_{max} = 188 \text{ nm}$
• $E = 1860$
• $n \rightarrow \pi^*$:
• $\lambda_{max} = 279 \text{ nm}$
• $E = 15$
مع أن 279 nm داخل مدى الجهاز إلا أن الامتصاص ضعيف جداً لأن قيمة E صغيرة جداً.

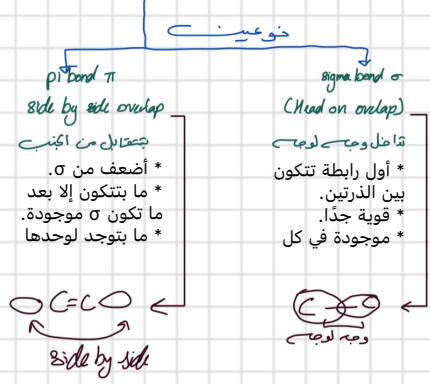
- صار عندنا ترتيب واضح:
- العادي UV-Vis يحتاج أعلى طاقة، فلا يظهر عملياً في: $\sigma \rightarrow \sigma^*$.
 - لكنه غالباً أيضاً لا يفيد عملياً $\sigma \rightarrow \sigma^*$ أقل طاقة من: $n \rightarrow \sigma^*$.
 - لأنه قوي UV-Vis أهم انتقال في: $\pi \rightarrow \pi^*$.
 - يظهر أحياناً، لكنه ضعيف لأن احتمالية الانتقال قليلة: $n \rightarrow \pi^*$.

شوف ال orbital؟
المنطقة التي احتمال وجود الإلكترون فيها كبير

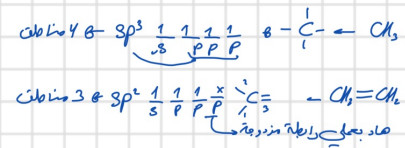
ذرات بتقربوا لبعض
لكنه المدارات الذرية بتداخل مع بعض
(Molecular orbital)
بعضها مدارات جزيئية
Bonding orbital π
طاقة منخفضة / الإلكترونات تشارك في تكوين الرابطة
Antibonding orbital π^*
طاقة عالية / الإلكترونات تفصل الرابطة

ال de طاقة الطبيعية يكون بالمدار صامس الطاقة
ال أقل يعني $(n/\pi/\sigma)$
الطاقة منخفضة من ال UV ذو تردد مدارات أعلى طاقتها
يعني (π^*/σ)
هاد ال انتقال هو electronic transition

ال Atomic orbital بتعمل overlap عاد التداخل ← رابطة

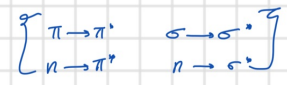


Hybridization
دج ال hybrid عدد من طاق الترابطة
الكان اي ميسر نيت رابطة
ال double bond تحسب منطقت واحدة



اطلعي على ذره ال C هون في كل منطقة ترابطة

$CH_3 - C(=O) - CH_3$ & sp^2 ه بعرف ان في π واكيد في σ ولا نو n
فصيل عرفنا انوعه اربع ET

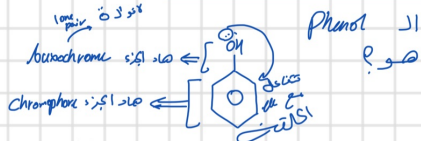


طيب شو دخل هذا بال UV؟
هون الدكتور كان بده يوصلك لفكرة مهمة جدًا.
الإلكترونات الموجودة داخل:
* σ
* π
هي اللي تمتص الطاقة.
ولما تمتص فوتون UV...
بتقفز إلى:
* σ^*
* أو π^*

اليش في مركبات بتمتص UV بقوة، وفي مركبات ما بتمتص.
والجواب كان: لأنه مش كل المجموعات في المركب مسؤولة عن الامتصاص.

أولاً: شو هو Chromophore؟
يعني Chromophore
المجموعة الموجودة في المركب والمسؤولة عن امتصاص الأشعة (UV) (Visible).
يعني هي الجزء اللي فيه إلكترونات تقدر تعمل Electronic transition.

Auxochrome ← مزيج lone pair
مجموعة ما بتمتص بقوة لحالها، لكنها إذا ارتبطت مع Chromophore بتغير الامتصاص.
يعني هي "مساعدة" للـ Chromophore.
ليش Auxochrome مهم؟
لأنه لما يكون قريب من Chromophore، يصير في Conjugation.
وهذا يؤدي إلى:
يقبل فرق الطاقة بين π و π^* .
يحتاج طاقة أقل للانتقال.
بتمتص عند طول موجي أكبر (Longer λ).
وهذا اسمه:
Bathochromic shift (Red shift).



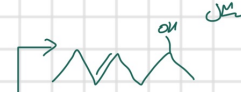
وبصير عن conjugation تاكليت
بتمتص طول موجي أكبر مقارنة بالبنزين
الدكتور كان بربط دائماً بين ثلاث كلمات:
Chromophore + Auxochrome + Conjugation
يعني وجود ال Auxochrome لوحده ما بكفي.
لازم يكون مرتبطاً بنظام مترافق (Conjugated system) حتى يغير الامتصاص

يشو مدخل انما غلط Auxochrome مع ال chromophore اد لا بزبه؟

ليس كل lone pair نسميها Auxochrome مباشرة؛ لازم تكون متصلة بنظام وتؤثر فيه الدكتور أكد أن lone pair لازم تكون داخله مع نفس ال π system، مش مجرد موجودة في أي مكان بالمركب



المركب عن الفينول C6H5OH



لما يكون عنوي بـ Chromophore الة هصورة برباط الة وده
لكن مع ال Auxochrome يكون جنب ال π الة الة يكون
الما مكان تتحرك فيه بتبطل هصورة بتصير delocalized (موزعة)

• حلقة البنزين فيها نظام π مترافق
• مجموعة OH لاكسجين فيها lone pairs.
• أين ال Chromophore؟
• حلقة البنزين نفسها فيها روابط π ، إذن هي Chromophore.

• أين ال Auxochrome؟
• مجموعة OH فيها lone pair وهذه lone pair متصلة مباشرة بحلقة البنزين.
• لذلك نستطيع أن ندخل في Resonance مع الحلقة
• الدكتور أشار للكرة أن الأكسجين يعطي lone pair للحلقة، فتصير
• الإلكترونات موزعة بالرابطة.

• إذن في الفينول.
• البنزين = Chromophore
• Auxochrome = OH
• وهذا هو سبب أن الفينول حالة مختلفة عن الكحول العادي.

الفرق بين الكحول والفينول
في الكحول:
CH3OH
لا يوجد resonance مع رباطه π .
أما في الفينول:
C6H5OH
الـ OH متصلة مباشرة بحلقة البنزين والبنزين lone pair تدخل في resonance معها.
• إذن:
• الفينول = Chromophore
• Auxochrome = OH
• وهذا هو سبب أن الفينول حالة مختلفة عن الكحول العادي.

وجود Auxochrome
• مجموعة مواد التي بومل مع ال Chromophore لكانت
• بصير Conjugation
• له يعني الغطا يكون $C=C-C=C$
• الإلكترونات تصير Delocalized (تتحرك على مساحة أكبر)

شمو التنتيجة؟
سار الانتقال من:
• إلى
• أسهل
• ليش؟
• لأن فرق الطاقة بينهم صغير
• يعني:
• بدل ما يحتاج الإلكترون طاقة كبيرة.
• (سار يحتاج طاقة أقل) λ ↑

فرق الطاقة بين π و π^* يصغر

الإلكترون يحتاج طاقة أقل حتى ينتقل

وبما أن:

• π أقل طاقة
• فالطاقة الأقل تعني:
• الطول الموجي أكبر.
• مثال البنزين والفينول
• البنزين عنده الحلقة فقط.
• يمتص عند طول موجي معين.
• الفينول عنده الحلقة
• OH
• الـ OH تعطي lone pair للحلقة (عن طريق الرنين أو ال Conjugation).
• فتصير الإلكترونات موزعة على مساحة أكبر.
• إذن:
• الطاقة المطلوبة تقل.
• والطول الموجي يزداد.
• هاي الجملة إذا فهمتها، فهمي نصف ال UV

طبعا المركب ابي منه
conjugation هو أي
يمتص عند طول موجي λ ↑
النتيجة انما بتبطل

Conjugation

Energy gap يقل

Transition يصير أسهل

يمتص ضوءا أقل طاقة

λ ييزيد

لماذا قد يصبح اللون أغمق؟

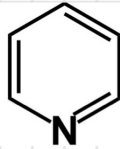
عندما ترتفع λ ، قد ينتقل الامتصاص من منطقة UV باتجاه المنطقة المرئية.

إذا صار المركب يمتص في المنطقة المرئية، يبدأ يظهر له لون للعين.

لذلك الدكتور قال إن مركبين وقال إن المركب الذي فيه lone pair مؤثر على نظام π قد يكون لونه أغمق؛ لأن الامتصاص تحرك إلى طول موجي أعلى.

لكن المهم:

• لماذا Auxochrome ليست هي ال Chromophore، هي فقط تعقل
• فتوفر عـد امتصاص ال Chromophore.



Pyridine

have Nitrogen lone pair

EtE

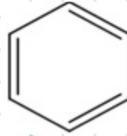
$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \pi^*$

have chromophore $\rightarrow \pi$
and auxochrome $\rightarrow n$



Benzene

have σ & π

EtE

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

have chromophore
auxochrome $\times$

↑ conjugation
• $\pi \rightarrow \pi^*$ أكثر
• طاقة $\uparrow$
• λ ↑
• لدن ↑

كلما زاد ال Conjugation، قل فرق الطاقة، فزاد الطول الموجي (λ)

المختبر اعطى امثلة عن لاد Chromophore و Auxochrome وخلاصتها

المركب	Chromophore	Auxochrome
Alkene $C=C$	نظم رابطة π	λ
Methanol CH_3OH	λ	Auxochrome مؤثرة لاد
Acetic acid	$C=O$	λ يوجد
Benzene	الحلقة المترافقة	λ
Phenol	حلقة المين	OH
Pyridine	الحلقة المترافقة	$N / lone pair$
والقاعدة التي يربدها الدكتور		
جزء يحتوي على π ويمنح الضوء = Chromophore وتكون مؤثرة λ lone pair مجموعة فيها = Auxochrome وتشارك معه بآزمين Chromophore عندما تشمل λ		

محاضرة الادياع 22/7/2024 رح التكم انكار ايج انكرست ارجعوا للريكور

5. انظمة البوليينات (Polyenes):

- عندما يكون عدد الروابط الثنائية المتعاقبة أكثر من ثلاثة، يتم استخدام قانون آخر (قواعد فيزر-كون) يعتمد على عدد الروابط الثنائية (n) وعدد مجموعات الألكيل. 6
- أوضحت المحاضرة أن النتائج النظرية المحسوبة بهذه القواعد تكون قريبة جداً من النتائج العملية التي يعطيها الجهاز، مما يساعد الباحثين في اتخاذ قرارات حول إمكانية تحليل المركب حتى في عدم وجود جهاز [19, 18].

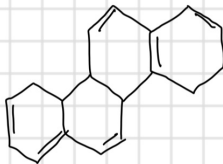
4. قواعد وودوارد-فيذر (Woodward-Fieser): (Rules)

تستخدم هذه القواعد لحساب الطول الموجي الأعظمي (λ_{max}) نظرياً بناءً على هيكل المركب:

- القيم الأساسية (Base values):
 - نظام الروابط الثنائية في حلقتين مختلفتين (Heteroannular) أو سلاسل مفتوحة: 214 نانومتر
 - نظام الروابط الثنائية في نفس الحلقة (Homoannular): 253 نانومتر

- الإضافات (Additions):
 - إضافة 30 نانومتر لكل رابطة ثنائية إضافية تزيد من التعاقب. 5
 - إضافة 5 نانومتر لكل بديل ألكيلي (Alkyl group) أو بقايا حلقة (Ring residue) متصلة بنظام الكروموفور.
 - إضافة 5 نانومتر للرابطة الثنائية خارج الحلقة (Exocyclic double bond) [16, 17].

هناك شكل امثلة الطويل ايج حلاص المختبر اخر المحاضرة



على
يوم
الاحد
هناك

1. المفاهيم الأساسية والمصطلحات:

- **الكروموفور (Chromophore):** هو المجموعة المسؤولة عن امتصاص الضوء في المركب ضمن منطقة الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية. وجوده لا يقتصر المركب في هذه المنطقة [1, 8].
- **الأكسوكروم (Auxochrome):** هي مجموعات تحتوي على أزواج الكترونية وحيدة (Lone pairs) ترتبط بالكروموفور، وتؤدي إلى زيادة طول الموجة (to longer wavelength) وزيادة شدة الامتصاص [1, 4].
- **شروط التحليل بجهاز UV:** لكي تتمكن من تحليل مادة ما، يجب أن يكون طول الموجة الأعظمي (λ_{max}) فوق 188 نانومتر، وأن تكون قيمة الامتصاصية المولية (λ_{max}) أكبر من 1000 [12, 13].

2. أنواع الإزاحات (Spectral Shifts) وتأثيرات المذيب:

- **الإزاحة الحمراء (Bathochromic/Red Shift):** زيادة في الطول الموجي، مثل تحول امتصاص الباراسيتامول من 210 إلى 255 نانومتر عند إذابته في هيدروكسيد الصوديوم. 1
- **الإزاحة الزرقاء (Hypsochromic/Blue Shift):** نقصان في الطول الموجي. 2
- **تأثيرات الشدة (Intensity):**
 - **هايپركروميك (Hyperchromic):** زيادة في شدة الامتصاص المولي أيزوميتريتي.
 - **هايپوكرمويك (Hypochromic):** انخفاض في شدة الامتصاص.
- **تحديد نوع الانتقالات بواسطة المذيب القطبي:** إذا قُوب المركب في مذيب قطبي وحدثت "إزاحة حمراء"، فهذا يعني أن الانتقال هو من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$. أما إذا حدثت "إزاحة زرقاء"، فالانتقال هو $\pi \rightarrow \pi^*$ [4, 3].

3. تأثير التعاقب (Conjugation):

- **زيادة عدد الروابط الثنائية المتعاقبة (التي يفصل بينها رابطة أحادية واحدة):** تؤدي إلى تقليل فجوة الطاقة بين الحالة المستقرة والمثارة، مما يؤدي إلى زيادة الطول الموجي (إزاحة حمراء) وزيادة شدة الامتصاص [6, 7].
- **مثال على ذلك:** "بيتا كاروتين" في الجزر، حيث يمتص في المنطقة المرئية (450 نانومتر) بسبب كثرة الروابط المتعاقبة [13, 14].